

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-107938

(P2002-107938A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3 2 H 0 2 5
C 0 7 F 7/08		C 0 7 F 7/08	W 2 H 0 9 6
			7/21 2 K 0 0 9
C 0 8 F 30/08		C 0 8 F 30/08	4 H 0 4 9
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-300650 (P2000-300650)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(72) 発明者 金生 剛

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(74) 代理人 100062823

弁理士 山本 亮一 (外3名)

最終頁に続く

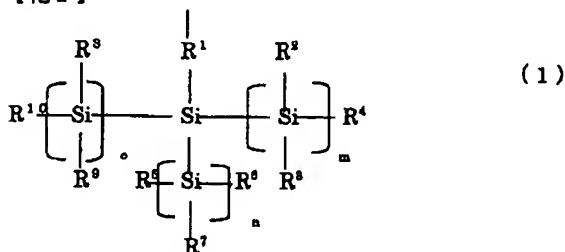
(54) 【発明の名称】 反射防止膜材料およびパターン形成方法

(57) 【要約】

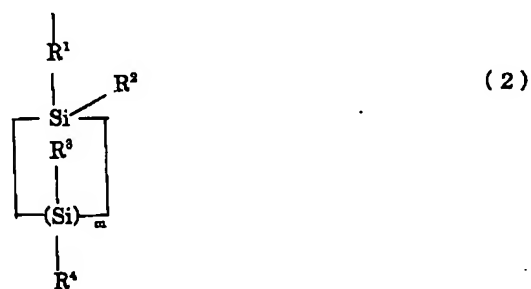
【課題】レジストに対してエッチング選択比が高い、即ち、エッチングスピードが速い反射防止膜材料及び、この反射防止膜材料を用いて基板上に反射防止膜層を形成するパターン形成方法。

【解決手段】下記一般式 (1) または (2) で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とする反射防止膜材料。

【化1】



【化2】



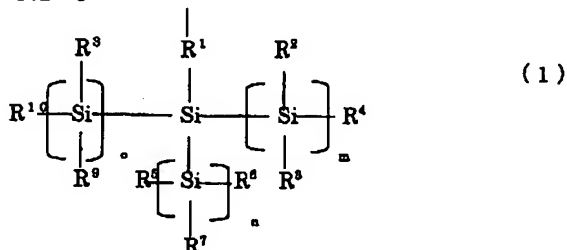
【ここで、R<sup>1</sup> は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、R<sup>2</sup>～R<sup>10</sup> は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数1～6のトリアルキルシリル基である。mは0≤m≤10、nは0≤n≤10、oは0≤o≤10、1≤(m+n+o)≤10である】

1

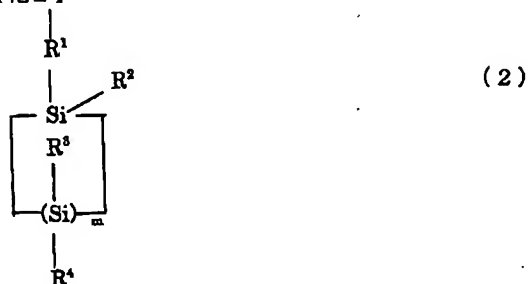
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とする反射防止膜材料。

【化1】



【化2】

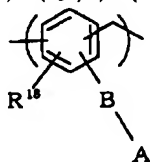


【ここで、R<sup>1</sup>は炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、R<sup>2</sup>~R<sup>10</sup>は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数1~6のトリアルキルシリル基である。mは0≤m≤10、nは0≤n≤10、oは0≤o≤10、1≤(m+n+o)≤10である】

【請求項2】 一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、カルボキシル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基のうちのいずれか1種または2種以上を有する化合物であって、これらの基の水素原子を一般式(1)または(2)で表される置換基で置換したものであることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料。

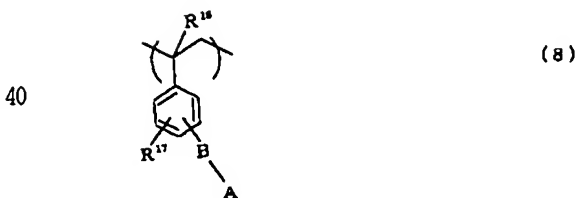
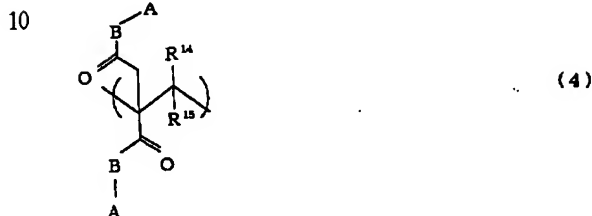
【請求項3】 一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、繰り返し単位を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料。

【請求項4】 高分子化合物の繰り返し単位が下記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)ま\*



\*たは(9)で表されるものであることを特徴とする請求項3に記載の反射防止膜材料。

【化3】



(9)

〔ここで、Aは一般式(1)または(2)で表される置換基、Bは酸素原子または-NR-基(Rは水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基である)、R<sup>11</sup>~R<sup>16</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は水素原子または炭素数1~8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基である。〕

【請求項5】 高分子化合物がセルロース、アミロース、プルランまたはデキストランである多糖類の中の一つであることを特徴とする請求項3に記載の反射防止膜材料。

【請求項6】 一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、分子量200~2,000の低分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜材料。

【請求項7】 (A) 高分子化合物に加えて、更に、(B) 有機溶剤、(C) 架橋剤、(D) 酸発生剤を含有することを特徴とする請求項3乃至5のいずれか1項に記載の反射防止膜材料。

【請求項8】 (A) 低分子化合物に加えて、更に、(B) 有機溶剤、(C) 架橋剤、(D) 酸発生剤を含有することを特徴とする請求項6に記載の反射防止膜材料。

【請求項9】 請求項6の低分子化合物を含有することを特徴とする請求項7に記載の反射防止膜材料。

【請求項10】 請求項1~9のいずれか1項に記載の反射防止膜材料を基板上に塗布し、ベークして反射防止膜層を形成し、その上にフォトレジスト液を塗布し、プリベークしてフォトレジスト膜層を形成し、パターン回路領域に放射線を照射し、現像液で現像してレジストパターンを形成し、ドライエッチング装置でフォトレジスト層をマスクにして反射防止膜層及び下地基板を加工することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる反射防止膜材料として好適な、珪素原子を含む置換基を含有する化合物を主成分とする反射防止膜材料及びこれを用いた遠紫外線、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光(157nm)、Kr<sub>2</sub>エキシマレーザー光(146nm)、Ar<sub>2</sub>エキシマレーザー光(126nm)露光に好適なレジストパターン形成方法及び基板への集積回路パターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。レジストパターン形成の際に使用する露光光として、水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を

光源とする光露光が広く用いられており、更なる微細化のための手段として、露光光を短波長化する方法が有効とされてきた。このため、64MビットDRAM加工方法の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用されるようになった。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度256Mおよび1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザー(193nm)を用いたリソグラフィーが検討されてきている。

【0003】KrFリソグラフィーの初期の段階に於いて、色消しレンズ、あるいは反射光学系などと、ブロードバンド光との組み合わせのステッパーが開発された。しかし、色消しレンズあるいは非球面の反射光学系の精度が充分でなかったことから、単色光と屈折光学系レンズの組み合わせが主流になった。一般に、単一波長露光においては、入射する光と、基板からの反射光とが干渉し、定在波を発生することは古くからよく知られた現象である。また、基板の凹凸によって光が集光あるいは反射することによるハレーションと呼ばれる現象が起きることも知られている。定在波とハレーションは、どちらもパターンの線幅などの寸法変動や、形状の崩れなどを引き起こした。コヒーレントな単色光の使用は、短波長化とともに定在波やハレーションを更に増幅させた。このためハレーションや定在波を抑える方法として、レジストに吸光剤を入れる方法、レジスト上面、基板面に反射防止膜を敷く方法が提案された。しかし、前述の通り、近年の波長の短波長化と、微細化の進行とともに、定在波とハレーションがパターン寸法変動に及ぼす問題が深刻化し、吸光剤を入れる方法では対応できなくなった。

【0004】上層透過型反射防止膜は、原理的に定在波の低減だけに効果があり、ハレーションには効果がない。また、定在波を0にするための上層反射防止膜の屈折率は、レジストの屈折率の平方根が理想的であるとされ、KrFで用いられているポリヒドロキシスチレン系のレジストの屈折率1.8では、1.34が理想値であり、ArFに用いられている脂環族系アクリルレジスト屈折率1.6では、理想値が1.27である。このような低い屈折率を有する材料は、パーフルオロ系の材料に限定されるが、上層反射防止膜はアルカリ現像時に剥離が可能な方がプロセス的に有利であるため、水溶性材料であることが必要となる。非常に疎水性の高いパーフルオロ系材料を水溶性にするために、親水性置換基を導入すると、屈折率が増加し、KrFでは1.42前後、ArFにおいては1.5前後の値となる。このためKrFリソグラフィーで、0.20μm以下のパターンニングを行なう場合は、吸光剤と上層反射防止膜の組み合わせだけでは定在波の影響を抑えることができなくなってい

る。ArFにおいては、前記理由により、上層反射防止膜の効果は殆ど期待できず、KrFにおいても今後さらなる線幅の縮小により線幅の管理が厳しくなってくると、レジストの下地に反射防止膜を敷くことが重要になってくると考えられる。

【0005】レジストの下地の反射防止膜は、その下がポリシリコンやアルミニウムなどの高反射基板の場合では、最適な屈折率(n値)、吸光係数(k値)の材料を適切な膜厚に設定することによって、基板からの反射を1%以下に低減でき、極めて大きな効果を発揮することができる。例えば、レジストの屈折率が1.8として、露光波長248nm、 $n=1.5$ 、 $k=0.55$ 、膜厚55nmであれば、反射率が0.5%以下になる(図1参照)。しかし、下地に段差がある場合は、段差上で反射防止膜の膜厚が大きく変動する。下地の反射防止効果は、光の吸収だけでなく、干渉効果も利用しているため、干渉効果が強い50~60nmの第一底辺はそれだけ反射防止効果も高いが、膜厚の変動によって大きく反射率が変動する。反射防止膜材料に用いるベース樹脂の分子量を上げて段差上での膜厚変動を抑えコンフォーマル性を高めた材料が提案されているが(特開平10-69072)、ベース樹脂の分子量が高くなると、スピコート後にピンホールが発生しやすくなる問題や、ろ過できなくなるといった問題、経時的に粘度変動が生じ膜厚が変化するという問題、ノズルの先端に結晶物が析出するという問題が生じ、また、コンフォーマル性が発揮できるのは比較的高さの低い段差に限定されるということもあり万能ではない。

【0006】そこで、反射防止膜の膜厚を厚くして、膜厚変動による反射率の変動が比較的小さい第2底辺以上の膜厚(100nm以上)を採用する方法が一般的に採られる。反射防止膜の下地が酸化膜や窒化膜などの透明膜で、さらにその透明膜の下に段差がある場合、透明膜の表面がCMPなどで平坦化されていたとしても、透明膜の膜厚が変動する。前述の通り、反射防止膜は光の干渉効果も使っているため反射防止膜の下地が透明膜で、しかも、膜厚が変動すると図1における最低反射膜の厚みが透明膜の膜厚分だけ $\lambda/2n$ ( $\lambda$ :露光波長、 $n$ :露光波長における透明膜の屈折率)の周期でずれることになる。反射防止膜の膜厚を、下地が反射膜の時の最低反射膜厚55nmに設定した場合、透明膜の膜厚変動によって反射率が高い部分が出現する。この場合、反射率を安定化するために、前述と同様反射防止膜の膜厚を100nm以上の厚膜にする必要がある。

【0007】反射防止膜の材料は、無機系と有機系に大別できる。無機系はSiON膜で、シランとアンモニアの混合ガスによるCVDなどで形成され、レジストに対するエッチング選択比が大きいので、レジストへのエッチングの負荷が小さい利点があるが、剥離が困難なため、適用できる場合に制限がある。また、塩基性基板で

あるため、ポジレジストではフッティング、ネガレジストではアンダーカットプロファイルになりやすいという欠点もある。有機系はスピコート可能でCVDやスパッタリングなどの特別な装置を必要としない点、レジストと同時に剥離可能な点、形状が素直で、レジストとの接着性も良好である点が利点であり、多くの有機材料をベースとした反射防止膜が提案された。例えば、特公平7-69611号公報記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂と吸光剤とからなるものや、米国特許第5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号公報記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂ベース型、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。これらの全ては、バインダーポリマーに吸光剤を添加、あるいはポリマーに置換基として導入する方法を採っている。しかし、吸光剤の多くが芳香族基、あるいは2重結合を有するため、吸光剤の添加によってドライエッチング耐性が高まり、レジストとのドライエッチング選択比がそれほど高くないという欠点がある。微細化が進行し、レジストの薄膜化にも拍車がかかっており、更に次世代のArF露光に於いては、レジスト材料にアクリルまたは脂環族のポリマーを使うことになるため、レジストのエッチング耐性が低下する。更に、前述の通り、反射防止膜の膜厚もそれほど薄くできないという問題もある。このため、エッチングは深刻な問題であり、レジストに対してエッチング選択比の高い、即ち、エッチングスピードが速い反射防止膜が求められている。反射防止膜において最適な吸光係数は、屈折率の虚数部(k値)において0.5前後であることがシミュレーションから計算できるが、最適な吸光係数を与えるための吸光剤が検討されている。KrFでは特にアントラセン型、ArFではフェニル型が提案されている。しかし、これらのものは、前述の通り、優れたドライエッチング耐性を有する置換基でもあり、ダイをペンダントさせたポリマーバックボーンをアクリルなどのエッチング耐性の低いポリマーにした場合においても実用的には限界がある。一方、一般に、珪素を含む材料は、フロン系のガスを用いた酸化膜(SiO<sub>2</sub>)エッチング条件において、レジストに対して高い選択比が得られることが知られており、珪素原子を含む反射防止膜を用いることによってエッチングの選択比を飛躍的に高めることができると考えられるため、例えば、フェニル基がペンダントされたポリシランを骨格とするKrF露光用の反射防止膜が特開平11-60735で提案され高いエッチング選

択比が達成されているが未だ十分ではない。

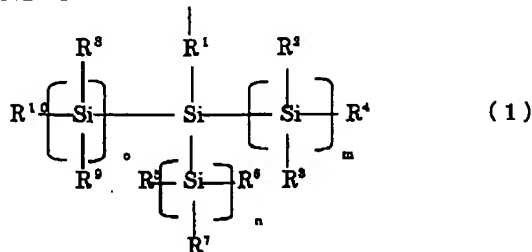
#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題はレジストに対してエッチング選択比が更に高い、即ち、エッチングスピードが更に速い反射防止膜の材料を提供し、且つ、この反射防止膜材料を用いて基板上に反射防止膜層を形成するパターン形成方法を提供することにある。

#### 【0009】

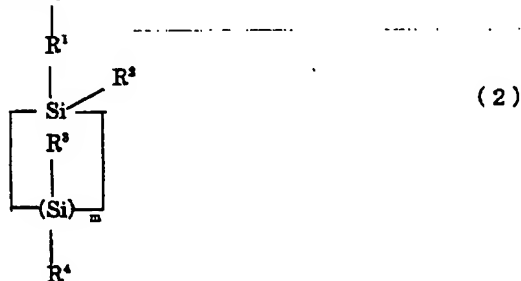
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、珪素—珪素σ結合を有する化合物が遠紫外領域から真空紫外領域、特に、ArF露光領域付近に強い吸収を有すること、即ち、ArF(193nm)においては、ポリシランほどの重合度がなくても珪素—珪素σ結合において十分な吸収を有することが可能であることに着目し、ジシラン、トリシラン、テトラシラン、ペンタシランなどのシラン類をペンダントしたポリマーを反射防止膜材料に用いた結果、エッチング選択比の高い反射防止膜が得られ、また、パターンニング後のレジスト形状も良好であることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は下記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とする反射防止膜材料である。

#### 【化4】



30

#### 【化5】



40

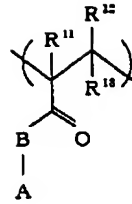
【ここで、R<sup>1</sup>は炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、R<sup>2</sup>～R<sup>10</sup>は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数1～6のトリアルキルシリル基である。mは0≤m≤10、nは0≤n≤10、oは0≤o≤10、1≤(m+n+o)≤10である】

【0010】更に、本発明は一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、カルボキシル基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基のうちのいずれか1種または2種以上を有する化合物であって、これらの基の水素原子を、一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した化合物である反射防止膜材料であり、更に、本発明は一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が、繰り返し単位を有する高分子化合物である反射防止膜材料であり、高分子化合物の繰り返し単位が下記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)で表されるものである反射防止膜材料であり、更に、また前記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物が分子量200～2,000の低分子化合物である反射防止膜材料である。

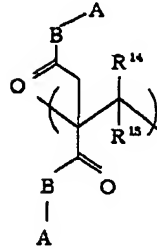
#### 【0011】

#### 【化6】

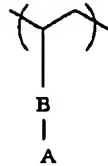
9



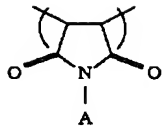
(3)



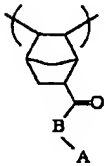
(4)



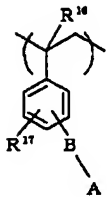
(5)



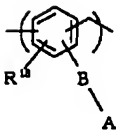
(6)



(7)



(8)



(9)

【ここで、Aは一般式(1)または(2)で示される置換基、Bは酸素原子または-NR<sup>1</sup>-基(R<sup>1</sup>は水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基である)、R<sup>11</sup>~R<sup>16</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>は水素原子または炭素数1~8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基である。】

\*キル基である。】

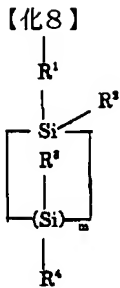
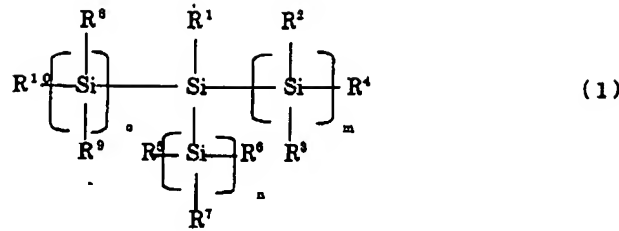
【0012】更に、本発明は(A)前記高分子化合物または低分子化合物、に加えて、(B)有機溶剤、(C)架橋剤、(D)酸発生剤からなる2種類の反射防止膜材料であり、更に、本発明は上記各反射防止膜材料を基板上に塗布し、反射防止膜層を形成し、その上にフォトリソ層を形成し、レジストパターンを形成し、フォトリソ層をマスクにして反射防止膜層および下地基板を加工することを特徴とするパターン形成方法である。

【0013】本発明の一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物はポリシランの合成より、遥かに合成結果の再現性、即ち、分子量、分散度、透過率の制御性が高く、コスト的にも圧倒的に有利である。シラン類をペンダントさせるポリマーとしては、ポリ(メタ)アクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリビニルマレイミド、セルロース、アミロース、デキストラン、プルラン及びこれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されることはなく、ポリマーだけでなくモノマーやオリゴマーなどの低分子化合物にペンダントすることによっても高い効果を得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について更に詳しく説明する。本発明の反射防止膜材料は、下記一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物を含有することを特徴とするものである。

【化7】



【0015】一般式(1)、(2)において、 $R^1$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、 $R^2 \sim R^{10}$ は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数1~6のトリアルキルシリル基である。 $m$ は $0 \leq m \leq 10$ 、 $n$ は $0 \leq n \leq 10$ 、 $o$ は $0 \leq o \leq 10$ 、 $1 \leq (m+n+o) \leq 10$ である]

【0016】本発明における一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物としては前記一般式(3)~(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物を挙げることができる。一般式(3)~(9)において、 $R^{11} \sim R^{16}$ は水素原子またはメチル基を示す。

$R^{17}$ 、 $R^{18}$ は水素原子または炭素数1~8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -オクチル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記一般式(3)~(9)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の具体例を例示すると、カルボキシ基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有するポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸アミド、ポリイタコン酸、ポリビニールアルコール、ポリマレイミド、ポリノルボルネンカルボン酸、ポリヒドロキシステレン、ノボラック樹脂等の官能基の水素原子を前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した高分子化合物または、前記繰り返し単位を2種以上からなる共重合体を挙げることができる。

【0017】本発明の反射防止膜材料においては、高分子化合物の溶剤への溶解性を上げたり、密着性を上げるため、前記一般式(3)~(9)の繰り返し単位に加え\*

て、アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイミド、 $N$ -メチルマレイミド、イタコン酸無水物、ビニールピロリドン、酢酸ビニール等を共重合させることが好ましい。この場合、共重合体における前記一般式(3)~(9)の繰り返し単位の比率は10~95モル%、好ましくは20~90モル%である。10モル%未満であると吸収が小さくなり、十分な反射防止効果を得ることができないし、95%を超えると成膜性に問題を生じることがある。

【0018】本発明においては、前記一般式(3)~(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物の他に、セルロース、アミロース、プルラン、デキストラン等のアルコール性水素基の水素原子を、前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した多糖類を使用することができる。この場合、前記一般式(1)または(2)で表される置換基による好ましい置換度は10~95モル%であり、より好ましくは20~90モル%である。

【0019】本発明においては、更に、一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物として、カルボキシ基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有する分子量200~2000の低分子化合物の官能基の水素原子を一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した低分子化合物を使用することもできる。これらの低分子化合物の具体例を示すと、フェノール、ヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセン、カテコール、ピロガロール、コール酸、アダマンタンカルボン酸等の水酸基またはカルボキシ基の水素原子を前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した化合物を挙げることができる。

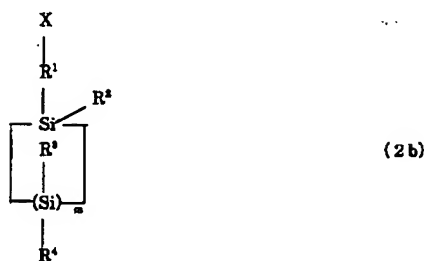
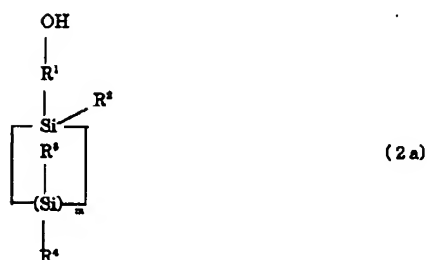
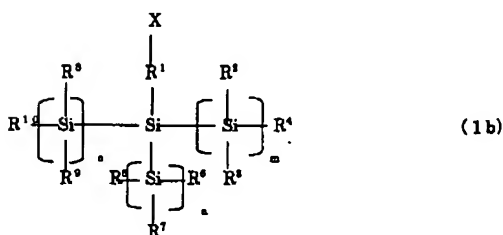
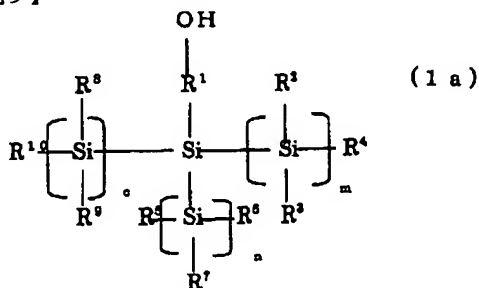
【0020】本発明における一般式(1)または(2)で表される置換基を有する化合物の製造方法としては、例えば、下記に示す方法を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。前記一般式(3)~(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物は、これらの単位を与えるカルボキシ基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有するモノマーまたはこれらの官能基の一部をハロゲン原子で置換したモノマーと、下記一般式(1a)または(1b)で表される化合物または下記一般式(2a)ま

13

たは(2b)で表される化合物を反応させることにより、前記一般式(1)または(2)で表される置換基を有するモノマーを得た後、これらのモノマーを重合することにより得ることができる。

【0021】

【化9】



「上記一般式(1a)、(1b)、(2a)、(2b)において、R<sup>1</sup>は炭素数1~10の直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、R<sup>2</sup>~R<sup>10</sup>は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状または環状のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数1~6のトリアルキルシリル基である。Xはハロゲン原子、mは0≤m≤10、nは0≤n≤10、oは0≤o≤10、1≤(m+n+o)≤10である。」

14

これらモノマーの重合法は、一般的には、上記モノマー類及び必要に応じ前述の溶解性や密着性を上げるためのモノマー類、更に後述する架橋を促進するため水酸基、アミノ基を含有するモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱或いは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(或いは触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによって支配される。本発明においては、AIBN(アゾビスイソブチロニトリル)などのラジカル反応開始剤によるラジカル重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)により、常法に従って行うことができる。

【0022】また、前記一般式(3)~(9)に示す繰り返し単位を有する高分子化合物は、次の方法によっても得ることができる。即ち、前記一般式(3)~(9)に示す繰り返し単位を与えるカルボキシ基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有するモノマーを上記の方法で重合して、これらの官能基を有する高分子化合物を得た後、これと前記一般式(1a)または(1b)で表される化合物または前記一般式(2a)または(2b)で表される化合物とを反応させることによっても得ることができる。

【0023】本発明におけるセルロース、アミロース、プルラン、デキストランなどの多糖類のアルコール性水酸基の水素原子を前記一般式(1)または(2)で表される置換基で置換した多糖類は、上記と同様に、これらの多糖類と一般式(1a)または(1b)で表される化合物または一般式(2a)または(2b)で表される化合物とを反応させることにより得ることができる。更にまた、本発明におけるカルボキシ基、カルボン酸アミド基、スルホン基、スルホン酸アミド基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはアミノ基等の官能基を有する分子量200~2000の低分子量化合物も、上記と同様前記一般式(1a)または(1b)で表される化合物または一般式(2a)または(2b)で表される化合物を用いることにより得ることができる。

【0024】反射防止膜に要求される性能の一つとして、レジストとのインターミキシングがないこと、レジスト層への低分子成分の拡散がないことが挙げられる[Proc. SPIE Vol. 2195, 225-229(1994)]。これらを防止するために、一般的に反射防止膜のスピンコート後のベークで熱架橋するという方法が採られている。そのため、反射防止膜材料の成分として架橋剤を添加する場合、ポリマーに架橋性の置換基を導入する方法がとられることがある。

【0025】本発明で使用可能な架橋剤の具体例を列挙すると、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換され



たメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物またはウレア化合物、エポキシ化合物、チオエポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの2重結合を含む化合物を挙げることができる。これらは添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。

【0026】前記諸化合物のうち、エポキシ化合物を例示すると、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテルなどが例示される。メラミン化合物を具体的に例示すると、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1から5個がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1~5個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物が挙げられる。グアナミン化合物としては、テトラメチロールグ  
10 アナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~3個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~3個のメチロール基がア  
シロキシメチル化した化合物およびその混合物が挙げられる。グリコールウリル化合物としては、テトラメチ  
15 ロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~3個がメトキシメチル基化した化合物、またはその混合物、テ  
20 トラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~3個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物

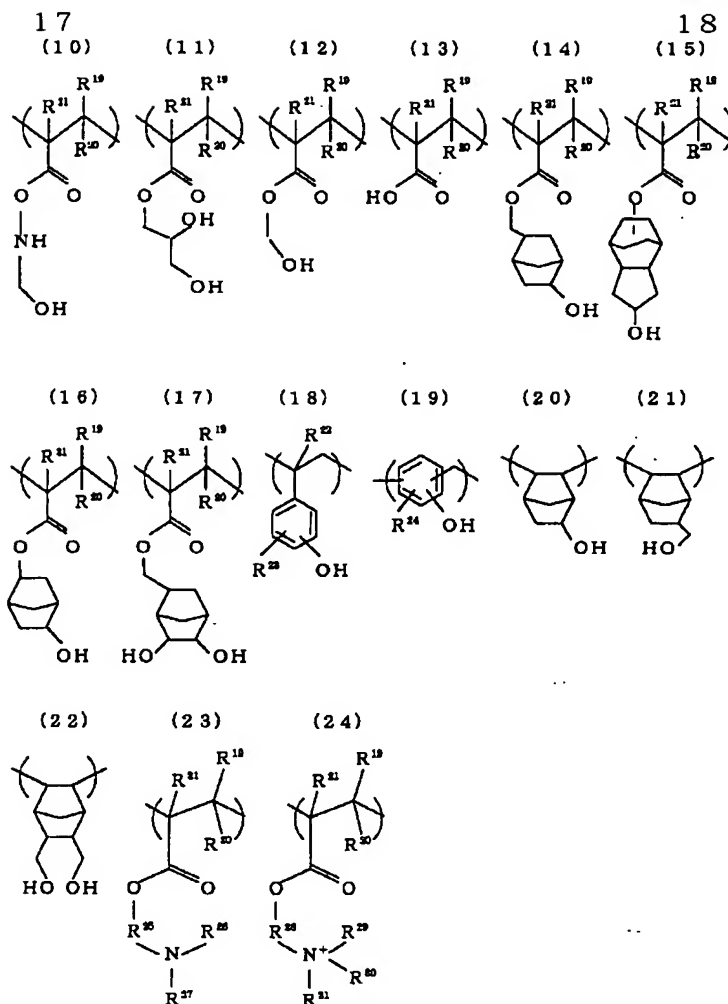
が挙げられる。ウレア化合物としてはテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1~3個のメチロール基がメトキシメチル基化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。アルケニルエーテル基を含む化合物としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,2-  
15 アプロバンジオールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサ  
ンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサ  
ンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビ  
ニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソ  
20 ルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

【0027】本発明における架橋剤の配合量は、全樹脂分100重量部に対して5~50重量部が好ましく、特  
25 に10~40重量部が好ましい。5重量部未満であるとレジストとミキシングを起こす場合があり、50重量部を超えると反射防止効果が低下したり、架橋後の膜にひび割れが入ることがある。

【0028】また、本発明においては、架橋剤と反応することによって架橋を促進する水酸基を有する添加剤を添加して、あるいは水酸基やアミノ基含有ポリマー成分を共重合により、本発明の高分子化合物に導入することもできる。水酸基を有する添加剤としては、各種多価アル  
30 コール、フェノール低核体が挙げられる。水酸基またはアミノ基含有ポリマー成分としては、下記一般式(10)から(24)を挙げることができる。

【0029】

【化10】



【ここで、 $R^{19} \sim R^{24}$ ,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{29} \sim R^{31}$ は同一または互いに異なる水素原子または炭素原子数1～4のアルキル基、 $R^{25}$ ,  $R^{28}$ は炭素原子数1～4の2価の炭化水素基である。】

【0030】本発明においては、熱による架橋反応を更に促進させるための酸発生剤を添加することができる。酸発生剤は熱分解によって酸を発生するものや、光照射\*

( $R^{32}$ )<sub>b</sub> M<sup>+</sup> K<sup>-</sup>

(但し、 $R^{28}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、炭数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基を表し、M<sup>+</sup>はヨードニウム、スルホニウムを表し、K<sup>-</sup>は非求核性対向イオンを表し、bは2または3である。)

【0031】ここで、 $R^{28}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基等が挙げられる。

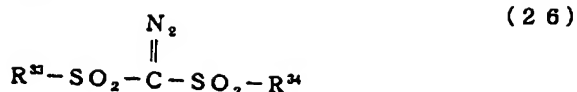
\*によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。酸発生剤としては、下記一般式(25)のオニウム塩、式(26)のジアゾメタン誘導体、式(27)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

(25)

※ニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0032】

## 【化11】



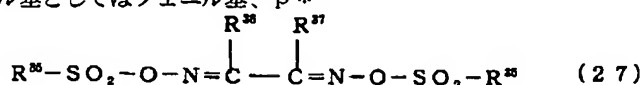
(但し、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>は炭素数1～12の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基またはハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基またはハロゲン化アリール基または炭素数7～12のアラルキル基を表す。)

R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p\*

\*-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

## 【0033】

## 【化12】



(但し、R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>は炭素数1～12の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基またはハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基またはハロゲン化アリール基または炭素数7～12のアラルキル基を表す。またR<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表す。) R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0034】上記酸発生剤として具体例を列举すると、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリ※50

※フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホ

ニル) - $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス- $o$ - (p-  
 ートルエンスルホニル) - $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオ  
 キシム、ビス- $o$ - (p-ートルエンスルホニル) -2,  
 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- $o$ - (p-  
 ートルエンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペンタンジ  
 オングリオキシム、ビス- $o$ - (n-ブタンスルホニ  
 ル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $o$ - (n-ブ  
 タンスルホニル) - $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス  
 - $o$ - (n-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジシクロヘキシ  
 ルグリオキシム、ビス- $o$ - (n-ブタンスルホニル) 10  
 -2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- $o$ -  
 (n-ブタンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペン  
 タンジオングリオキシム、ビス- $o$ - (メタンスルホ  
 ニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $o$ - (トリフ  
 ルオロメタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシ  
 ム、ビス- $o$ - (1, 1, 1-トリフルオロエタンスル  
 ホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $o$ - (t  
 ert-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシ  
 ム、ビス- $o$ - (パーフルオロオクタンスルホニル) -  
 $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $o$ - (シクロヘキサ  
 ンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $o$ -  
 (ベンゼンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシ  
 ム、ビス- $o$ - (p-フルオロベンゼンスルホニル) -  
 $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス- $o$ - (p-tert-  
 ーブチルベンゼンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキ  
 シム、ビス- $o$ - (キシレンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチ  
 ルグリオキシム、ビス- $o$ - (カンファースルホニル)  
 - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、  
 2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-ートルエン  
 スルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2  
 - (p-ートルエンスルホニル) プロパン等の $\beta$ -ケトス  
 ルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキ  
 シルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-ートルエン  
 スルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-ートルエン  
 スルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベン  
 ジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタ  
 ンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリ  
 ス (p-ートルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等の  
 スルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イ  
 ル-トリフレート、フタルイミド-イル-トリシ  
 レート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイ  
 ミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2,  
 3-ジカルボキシイミド-イル-トリシレート、5-  
 ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イ  
 ル-n-ブチルスルホネート等のイミド-イ  
 ル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、ト  
 リフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスル  
 ホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-  
 tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニ  
 ウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリ  
 s (p-tert-ブトキシフ

エニル) スルホニウム、p-ートルエンスルホン  
 酸トリフェニルスルホニウム、p-ートルエン  
 スルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジ  
 フェニルスルホニウム、p-ートルエンスル  
 ホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル)  
 スルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベン  
 ゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-  
 ートルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス  
 (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、  
 ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、  
 ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、  
 ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、  
 ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、  
 ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、  
 ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン  
 等のジアゾメタン誘導体、ビス- $o$ - (p-  
 ートルエンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリ  
 オキシム、ビス- $o$ - (n-ブタンスルホニル)  
 - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシ  
 ム誘導体が好ましく用いられる。なお、上  
 記酸発生剤は1種を単独でまたは2種以上  
 を組み合わせて用いることもできる。

【0035】酸発生剤の配合量は、全ベース  
 樹脂100重量部に対して0.2~15重量部が  
 好ましく、特に0.5~8重量部とすることが  
 好ましい。0.2重量部未満であると露光時  
 の酸発生量が少なく架橋効率が劣る場合  
 があり、15重量部を超えると保存安定性  
 が劣化する場合がある。

【0036】更に、反射防止膜の保存安定  
 性を向上させ、あるいはポジ型レジスト  
 でアンダーカットプロファイルになった  
 ときのパターン矯正をする目的で塩基化  
 物を添加することもできる。このような  
 塩基性化合物としては、第一級、第二級、  
 第三級の脂肪族アミン類、混成アミン  
 類、芳香族アミン類、複素環アミン類、  
 カルボキシル基を有する含窒素化合物、  
 スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒ  
 ドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒ  
 ドロキシフェニル基を有する含窒素化  
 合物、アルコール性含窒素化合物、ア  
 ミド誘導体、イミド誘導体等が挙げら  
 れるが、特に脂肪族アミンが好適に用い  
 られる。上記塩基性化合物として具体例  
 を列挙すると、第一級の脂肪族アミン  
 類として、アンモニア、メチルアミン、  
 エチルアミン、n-プロピルアミン、イ  
 ソプロピルアミン、n-ブチルアミン、  
 イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、  
 tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、  
 tert-アミルアミン、シクロペンチルア  
 ミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシル  
 アミン、ヘプチルアミン、オクチルア  
 ミン、ノニルアミン、デシルアミン、  
 ドデシルアミン、セチルアミン、メチ  
 レンジアミン、エチレンジアミン、テ  
 トラエチレンペンタミン等が例示され、  
 第二級の脂肪族アミン類として、ジメ  
 チルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-  
 プロピルアミン、ジイソプロピルアミ  
 ン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチ  
 ルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジベン  
 チルアミン、ジシクロヘ

ンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0037】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビリジン誘導体（例えばビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、プロピルビリジン、ブチルビリジン、4-(1-ブチルペンチル)ビリジン、ジメチルビリジン、トリメチルビリジン、トリエチルビリジン、フェニルビリジン、3-メチル-2-フェニルビリジン、4-tert-ブチルビリジン、ジフェニルビリ

ジン、ベンジルビリジン、メトキシビリジン、ブトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ピロリドン、4-ピロリジノビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチルプロピル)ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等）、ピリダジン誘導体、ビリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ヒペリジン誘導体、ヒペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0038】更に、カルボキシル基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えば、ニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ビリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ビリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシビリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ビリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ヒペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ヒペラジン、ヒペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ヒペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トリロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホ

ルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0039】本発明の反射防止膜材料において使用可能な有機溶剤としては前記の珪素原子を含む置換基を含有する化合物、酸発生剤、架橋剤、架橋促進添加剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。その具体例を列举すると、シクロヘキサノン、メチル-2-アミルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ヒルビン酸エチル、酢酸\*

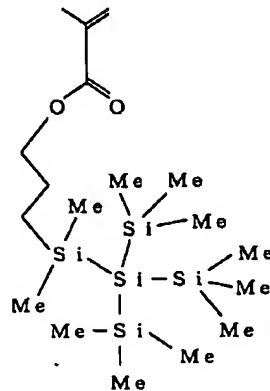
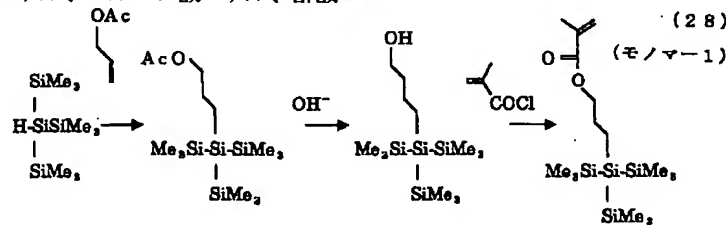
\*ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種または2種以上を混合使用できるがこれらに限定されるものではない。本発明においては、これら有機溶剤の中でもジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶剤が好ましく使用される。溶剤の配合量は、全ベース樹脂100重量部に対して500~10,000重量部が好ましく、特に1,000~5,000重量部とすることが好ましい。

【0040】

【実施例】以下、合成例、重合例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。（以下の化学式中のMeはメチル基を示す）

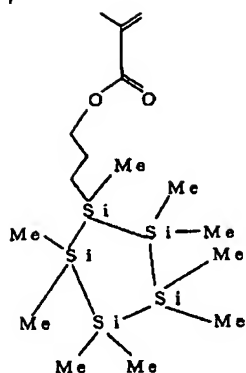
20 【0041】（珪素含有モノマー1~3の合成）

【化13】



(29)  
(モノマー2)

27



下記合成方法に従ってトリス(トリメチルシリル)シランを出発物質として珪素含有モノマーの1、3-トリス(トリメチルシリル)シリルプロピルメタクリレートを合成しこれをモノマー1とした。モノマー1の出発原料のトリス(トリメチルシリル)シランをジメチルトリス(トリメチルシリル)シリルシランに変えて珪素含有モノマー2、ノナメチルシクロペンタシランに変えて珪素含有モノマー3を合成した。

#### 【0042】(重合例)

(ポリマー1～ポリマー5の重合) 500ccのフラスコ中で上記モノマー1を30g、ヒドロキシエチルメタクリレート10g、メチルメタクリレート5gをトルエン120ミリリットルに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNの0.74gを仕込み、60℃まで昇温させて24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製する為に、反応混合物をメタノールに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に、得られたポリマーをアセトンに溶かし、メタノール5リットル中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた23gの白色重合体の $\text{c-o-3-トリス(トリメチルシリル)シリルプロピルメタクリレート-c-o-ヒドロキシエチルメタクリレート-c-o-メチルメタクリレート}$ は光散乱法により重量平均分子量が9,800g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.90の重合体であることが確認できた。また、ポリマー1の重合法におけるモノマー1をモノマー2に変えた以外は全て同様の方法でポリマー2を得た。また、ポリマー1の重合法におけるモノマー1をモノマー3に変えた以外は全て同様の方法でポリマー3を得た。ポリマー1の重合法におけるモノマー1とヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレートの仕込み比率を変えた以外は全て同様の方法でポリマー4および5を得た。

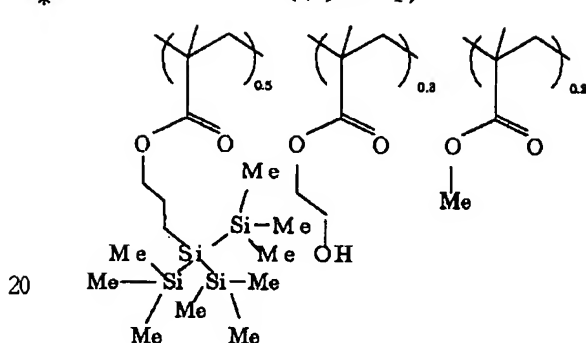
#### 【0043】

【化14】(ポリマー1～ポリマー5)

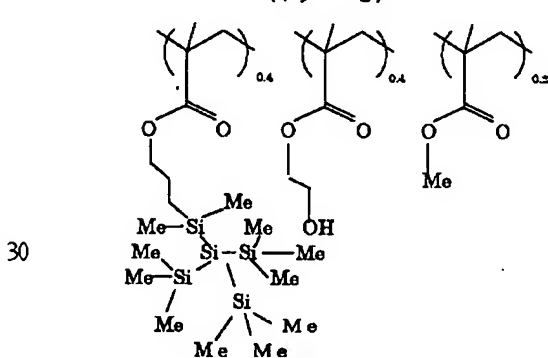
(30)

(モノマー3)

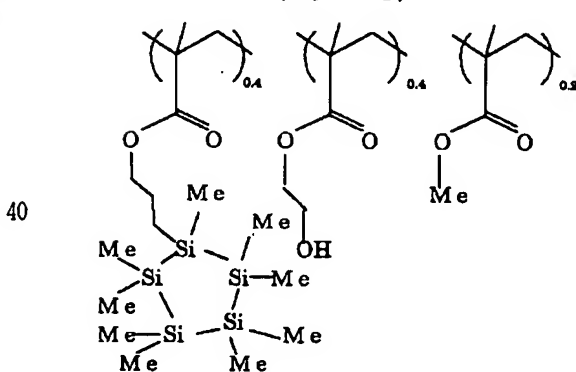
(ポリマー1)

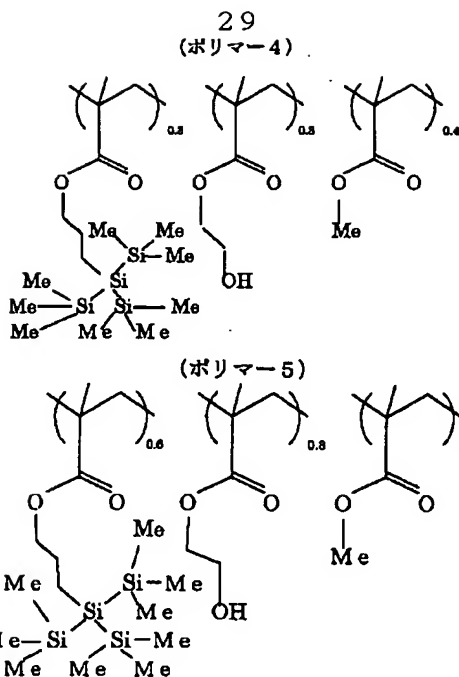


(ポリマー2)



(ポリマー3)





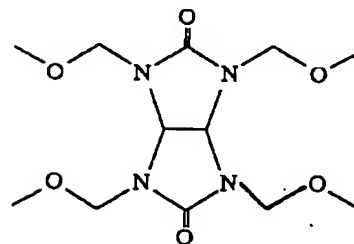
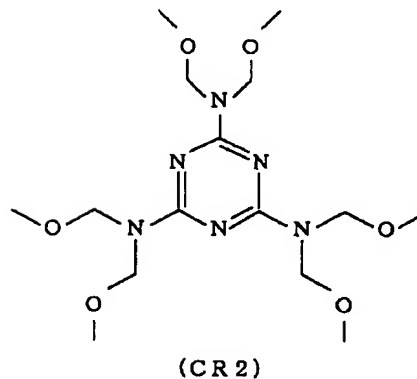
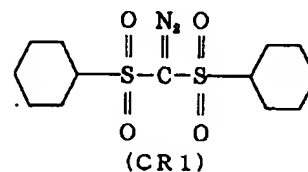
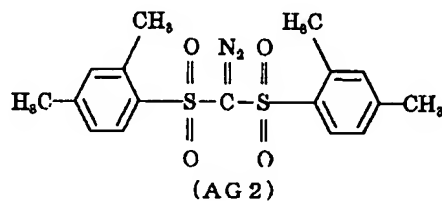
【0044】(実施例)ポリマー1～ポリマー5で示されるシリコンポリマー、AG1、2(化15参照)で示される酸発生剤、CR1、2(化15参照)で示される架橋剤をFC-430(住友スリーエム社製)0.01重量%を含む溶媒中に表1に示す割合で溶解させ、0.1 $\mu$ mの弗素樹脂製のフィルターでろ過することによって反射防止膜溶液をそれぞれ調製した。反射防止膜溶液をシリコン基板上に塗布して100℃で60秒間、200℃で90秒間、100℃で60秒間の順で、ベークして膜厚100nmの反射防止膜を形成した(以下BARC1～7と略称する)。ソーブラ社の分光エリプソメーターで波長193nmにおけるBARC1～7の屈折率(n, k)を求め結果を表1に示した。次に表2に示す組成でArF用レジストポリマー1～3(化16参照)、酸発生剤PAG1(化16参照)、塩基添加剤、溶媒からなるArF用レジスト液1～3を調製した。このレジスト液を上記反射防止膜BARC1～7が形成されているシリコン基板上に塗布して、100℃で60秒間ベークし、膜厚350nmのレジスト膜層を形成した。次いで、ArF小フィールド露光装置(ニコン社製; NA0.55,  $\sigma$ 0.8)で露光し、110℃で90秒間ベーク(PEB)し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で現像

し、ボジ型のパターンを得た。得られたパターンの0.15 $\mu$ mL/Sのパターン形状を観察し、基板付近で裾引きやアンダーカット、インターミキシング現象が起きておらず、矩形のパターンが得られていることを確認した。

【0045】

【化15】

(AG1)

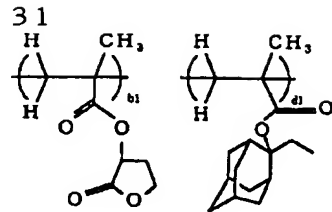


tetramethoxy-  
methyl glycoluril

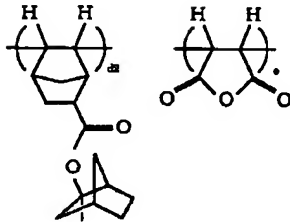
【0046】

【化16】

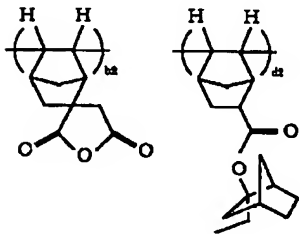




(ArF Resist Polymer 1)  
(b1=0.40, d1=0.40, Mw=8,800)

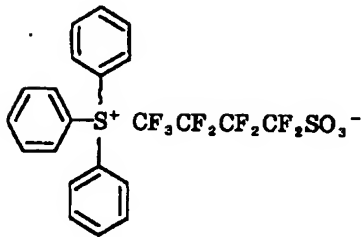


(ArF Resist Polymer 2)  
(d2=0.50, e=0.50, Mw=8,300)



(ArF Resist Polymer 3)  
(b2=0.40, d2=0.60, Mw=18,300)

PAG 1



【0047】次いでドライエッチング耐性のテストを行 30  
った。先ず、前記屈折率測定に用いたものと同じ反射防  
止膜 (BARC 1~7) を作製し、また、前記と同様に  
表2に示す組成でレジスト液を調製し、これらの反射防  
止膜及びレジスト膜のCHF<sub>3</sub>/CF<sub>4</sub>系ガスでのエッチ\*

\*ング試験として、東京エレクトロン株式会社製ドライエ  
ッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後  
の反射防止膜及びレジストの膜厚差を測定し、結果を表  
3に示した。エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40 Pa
RFパワー	1,300 W
ギャップ	9 mm
CHF <sub>3</sub> ガス流量	30 ml/min
CF <sub>4</sub> ガス流量	30 ml/min
Arガス流量	100 ml/min
時間	10 sec

【0048】

【表1】

## 反射防止膜組成と屈折率

No.	ポリマー (重量部)	架橋剤 (重量部)	酸発生 剤(重量 部)	溶媒 (重量部)	波長193nmにおける 屈折率	
					n値	k値
B A R C 1	ポリマー1 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.80	0.40
B A R C 2	ポリマー2 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.82	0.45
B A R C 3	ポリマー3 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.84	0.52
B A R C 4	ポリマー4 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.82	0.51
B A R C 5	ポリマー5 (4.0)	CR 1 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.79	0.32
B A R C 6	ポリマー1 (4.0)	CR 2 (0.5)	AG 1 (0.05)	PGMEA (100)	1.80	0.40
B A R C 7	ポリマー1 (4.0)	CR 1 (0.6)	AG 2 (0.05)	PGMEA (100)	1.80	0.40

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0049】

\* \* 【表2】

## レジスト組成

レジスト液	ポリマー(重量部)	酸発生剤(重量部)	塩基(重量部)	溶媒(重量部)
レジスト1	ArFレジストポリマー1 (100)	PAG1 (1.0)	トリブチルアミン (0.1)	PGMEA(6,000)
レジスト2	ArFレジストポリマー2 (100)	PAG1 (1.0)	トリブチルアミン (0.1)	PGMEA(6,000)
レジスト3	ArFレジストポリマー3 (100)	PAG1 (1.0)	トリブチルアミン (0.1)	PGMEA(6,000)

【0050】

\* \* 【表3】

反射防止膜、レジスト膜 No.	CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 系ガスエッチング速度 (nm/sec.)
BARC 1	8
BARC 2	7
BARC 3	10
BARC 4	12
BARC 5	7
BARC 6	8
BARC 7	7
レジスト 1	4
レジスト 2	3
レジスト 3	3

【図1】反射防止膜の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。

【発明の効果】本発明により、レジストに対してエッチ\*

BARC 膜厚 (nm)	反射率 (1/100%)
35	0.10
40	0.07
50	0.015
60	0.005
70	0.015
80	0.035
90	0.045
95	0.048
100	0.045
110	0.035
120	0.028
130	0.025
140	0.025
150	0.025

C O S L    1/08  
              3/14  
              5/00  
             43/04  
             63/00

$$Z$$

C09K 3/00  
G02B 1/04  
1/11  
G03F 7/004 506  
7/075 501  
521  
7/40 521  
H01L 21/027

C09K 3/00 U  
G02B 1/04  
G03F 7/004 506  
7/075 501  
521  
7/40 521  
G02B 1/10 A  
H01L 21/30 574

- (72)発明者 長谷川 幸士  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内  
(72)発明者 渡辺 武  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内  
(72)発明者 久保田 透  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内  
(72)発明者 清森 歩  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA09 AB16 AC04 AC08  
CC03 CC17 CC20 DA34 EA10  
FA41  
2H096 AA25 AA30 CA06 HA23 LA30  
2K009 AA04 BB04 CC42 DD02  
4H049 VN01 VP05 VQ30 VQ76 VQ84  
VR22 VR23 VS02 VS28 VU20  
4J002 AB001 BQ001 CD012 CD142  
EB117 ED026 ET016 EU027  
EU106 EU186 EV217 EV247  
EV257 EV297 FD142 FD146  
FD157 GH01  
4J100 AB07P AE09P AL08P AL39P  
AM21P AM47P AN04P AR11P  
BA15P BA34P BA80P CA01  
JA01  
5F046 PA07